

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003911695

WPI Acc No: 1984-057239/198410

Carboxyl gp.-contg. blocked polyisocyanate hardener - for binder contg.
hydroxyl gp.-contg. polymer and polyepoxide esp. for producing mat
coatings

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: CLEUR E; HOHL E; KREUDER H J; MEYER R V; RUDOLPH H

Number of Countries: 012 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3232463	A	19840301	DE 3232463	A	19820901	198410 B
EP 104424	A	19840404	EP 83108251	A	19830822	198415
JP 59062674	A	19840410	JP 83157285	A	19830830	198420
ES 8500967	A	19850201			198513	
EP 104424	B	19880615			198824	
DE 3377065	G	19880721			198830	

Priority Applications (No Type Date): DE 3232463 A 19820901

Cited Patents: A3...8538; DE 2708611; EP 56167; FR 2283935; No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3232463 A 25

EP 104424 A G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

EP 104424 B G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): EP 104424 A

The use of compounds containing more than one blocked isocyanate group per molecule and having an acid value of 20 to 150 and a quotient Q of NCO content (based on the sum of free and reversibly blocked isocyanate groups) and acid values of 0.075 to 0.340 as hardeners for binders, more especially for binders of powder-form coating compositions, containing hydroxyl-containing polymers and polyepoxides in quantities corresponding to an epoxide/carboxyl ratio of 0.75 to 1.25.

(9pp)

DE 3232463 A

Hardener has acid no. 20-150 (25-80) and ratio, (Q), NCO content :
acid no. 0.075-0.34 (0.1-0.3).

The hardeners pref. have formula $(\text{HOOC})_m\text{-X-}((\text{OOC-NH})_n\text{-R}(\text{NH-CO-Z})_p\text{-q})$ (I) (where X is an organic gp. having valency $(q.n+m)$; R is an organic gp. having valency $n+p$; Z is the residue of an isocyanate-blocking agent ZH; m is no. 1-3; n is no. 1-4; p is no. 1-5 and q is no. 1-4; provided $p+q$ is over 2). The hardeners can be prepd. from polyisocyanates contg. $n+p$ NCO gps., hydroxycarboxylic acids contg. n OH and m COOH gps. and isocyanate-blocking agnets ZH, esp. caprolactam.

The binders are used esp. for powdered coating compsns. as well as

solvent-contg. lacquer systems. Uniform mat surfaces are obtd., e.g.
having degree of gloss 30 or less, measured at an angle of 60 deg.
0/0

Abstract (Equivalent): EP 104424 B

The use of compounds containing more than one blocked isocyanate group per molecule and having an acid value of 20 to 150 and a quotient Q of NCO content (based on the sum of free and reversibly blocked isocyanate groups) and acid values of 0.075 to 0.340 as hardeners for binders, more especially for binders of powder-form coating compositions, containing hydroxyl-containing polymers and polyepoxides in quantities corresponding to an epoxide/carboxyl ratio of 0.75 to 1.25.

Derwent Class: A25; A82; E19; G02

International Patent Class (Additional): C08G-018/42; C08G-059/40;

C08K-005/29; C09D-003/64; C09D-005/42

?map anpryy temp

1 Select Statement(s), 1 Search Term(s)

Serial#TD880

?exs

Executing TD880

S2 1 AN=DE 3232463

?s s2 not s1

1 S2

1 S1

S3 0 S2 NOT S1

?logoff

15jan01 12:04:34 User034901 Session D10205.2

Sub account: 004900-180

\$8.00 0.340 DialUnits File351

\$4.02 1 Type(s) in Format 7

\$4.02 1 Types

\$12.02 Estimated cost File351

\$0.19 TELNET

\$12.21 Estimated cost this search

\$12.47 Estimated total session cost 0.395 DialUnits

Status: Signed Off. (1 minutes)

⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑪ DE 32 32 463 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 32 32 463.4
㉑ Anmeldetag: 1. 9. 82
㉒ Offenlegungstag: 1. 3. 84

⑤ Int. Cl. 3:

C 08 G 59/40

C 08 G 18/42
C 08 G 18/80
C 08 G 18/83
C 08 K 5/29
C 09 D 3/64
C 09 D 3/58
C 09 D 5/42
C 08 G 18/58

DE 32 32 463 A 1

㉓ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:

Meyer, Rolf-Volker, Dr.; Hohl, Erwin, Dipl.-Ing.;
Kreuder, Hans-Joachim, Dr.; Rudolph, Hans, Dr.,
4150 Krefeld, DE; Cleur, Eckhard de, Dr., 4100
Duisburg, DE

PTO 2002-0446

S.T.I.C. Translations Branch

⑤④ Verwendung blockierter Polyisocyanate als Härter für Hydroxylgruppen-haltige Bindemittel

Die Verwendung von Carboxylgruppen-haltigen blockierten
Polyisocyanaten als Härter für Hydroxylgruppen-haltige Poly-
mere/Polyepoxide führt zu einwandfreien gleichmäßig matten
Oberflächen.
(32 32 463)

Patentansprüche

- 1) Verwendung von Verbindungen, die mehr als eine blockierte Isocyanatgruppe pro Molekül, eine Säurezahl von 20 bis 150 und einen Quotienten Q aus NCO-Gehalt und Säurezahl von 0,075 bis 0,340 besitzen, als Härter für Bindemittel - insbesondere für Bindemittel pulverförmiger Überzugsmittel, die Hydroxylgruppen-haltige Polymere und Polyepoxide enthalten.
- 2) Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Härter eine Säurezahl von 25 bis 80 besitzen.
- 3) Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Quotient Q 0,100 bis 0,300 beträgt.
- 4) Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Härter der Formel
- $$(\text{HO}_2\text{C})_m - \text{X} - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OC-NH})_n - \text{R} - (\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{Z})_{p-q}$$
- entsprechen,
worin
- X einen $(q \cdot n + m)$ -wertigen organischen Rest,
R einen $(n + p)$ -wertigen organischen Rest,
Z den Rest eines Isocyanatblockierungsmittels ZH,
m eine Zahl von 1-3,
n eine Zahl von 1-4,
p eine Zahl von 1-5 und
q eine Zahl von 1-4 bedeuten
mit der Maßgabe, daß die Summe $p + q$ größer als 2 ist.

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Pv/bc/c

21. Aug. 1982

Verwendung blockierter Polyisocyanate als Härter für
Hydroxylgruppen-haltige Bindemittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung blockierter Polyisocyanate mit freien Carboxylgruppen als Härter für Bindemittel - insbesondere für Bindemittel pulverförmiger Überzugsmittel - die Hydroxylgruppen-haltige Polymere und Polyepoxide enthalten.

Für viele Beschichtungen ist hoher Glanz nicht erwünscht. Mit Hilfe von Mattierungsmitteln ist man in der Lage, Überzüge mit matter Oberfläche herzustellen. Zur Mattierung haben sich verschiedene Füllstoffe oder mit dem Bindemittel unverträgliche Polymerzuschläge, wie z.B. Polypropylenwachse oder Methylcellulose, bewährt. Zur Herstellung matter Überzüge aus Polyepoxid-Pulverlacken ist der Zusatz von Amidinsalzen mehrwertiger Carbonsäuren empfohlen worden (DE-OS 2 324 686).

Sämtliche aufgezählten Mattierungsmethoden sind mit Nachteilen verbunden: Entweder werden durch das Mattierungsmittel die mechanischen Eigenschaften der

01.09.80

-2-

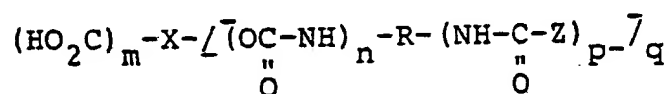
3

Überzüge ungünstig beeinflusst oder der Glanzgrad ist schlecht reproduzierbar, die Überzüge vergilben und/oder sind nicht wetterbeständig.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die erwähnten Nachteile nicht einstellen, wenn man für Bindemittel, die Hydroxylgruppen-haltige Polymere und Polyepoxide enthalten, spezielle reversibel blockierte Polyisocyanate mit freien Carboxylgruppen als Härter einsetzt. Sie eignen sich nicht nur für lösungsmittelhaltige Lacksysteme sondern auch hervorragend für pulverförmige Überzugsmittel.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Verbindungen, die mehr als eine blockierte Isocyanatgruppe pro Molekül, eine Säurezahl von 20 bis 150, vorzugsweise von 25 bis 80, und einen Quotienten aus NCO-Gehalt und Säurezahl von 0,075 bis 0,340, vorzugsweise von 0,100 bis 0,300, besitzen, als Härter für Bindemittel - insbesondere für Bindemittel pulverförmiger Überzugsmittel - die Hydroxylgruppen-haltige Polymere und Polyepoxide enthalten.

Bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Härter sind Verbindungen der Formel



worin

- X einen $(q \cdot n + m)$ -wertigen organischen Rest,
- R einen $(n + p)$ -wertigen organischen Rest,
- 25 Z den Rest eines Isocyanatblockierungsmittels ZH,
- m eine Zahl von 1-3, vorzugsweise 1,
- n eine Zahl von 1-4, vorzugsweise 1-2,
- p eine Zahl von 1-5, vorzugsweise 1-2, und

q eine Zahl von 1-4, vorzugsweise 1-2, bedeuten

mit der Maßgabe, daß die Summe $p+q$ größer als 2 ist.

X kann ein linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest mit vorzugsweise 1 bis 28, insbesondere 1 bis 17 C-Atomen sein; X kann aber auch ein aus einem Polyester mit einem als Zahlenmittel \bar{M}_n bestimmten Molekulargewicht von 154 bis 1500 formal durch Streichen der Hydroxyl- und Carboxylgruppen entstandener Rest sein.

R kann ein linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest mit vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere 6 bis 13, C-Atomen sein, der gegebenenfalls durch 1 bis 4 Chlor- oder Methoxygruppen substituiert oder durch 1 bis 2 Sauerstoffatome unterbrochen ist.

Weitere Informationen über die Bedeutung der Reste X und R können der untenstehenden Aufzählung von Ausgangsprodukten für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Härter entnommen werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Härter können aus Polyisocyanaten mit $n+p$ Isocyanatgruppen, Hydroxycarbonsäuren mit n Hydroxyl- und m Carboxylgruppen und Isocyanatblockierungsmitteln ZH hergestellt werden.

Für diesen Zweck bevorzugte Polyisocyanate sind z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61-70 und bei W. Siefken, Liebigs Ann. Chem.

5 562, 75-136 beschrieben und umfassen beispielsweise Diisocyanate wie:

- 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, , '-Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 2,2- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat ("Isophorondiisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis-(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronaphthalin, 1,5-, 15 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methano-hexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis-(isocyanato)-4,7-methano-hexahydroindan, Dicyclohexyl-2,4'- und -4,4'-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat, , '-Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 20 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-25 diphenyl-diphenyl, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, N,N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylendiisocyanat, aber auch die Triisocyanate wie 2,4,4'-Triisocyanato-diphenyl-30 ether, 4,4',4"-Triisocyanatotriphenylmethan, Tris(4-

isocyantophenyl)-thiophosphat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen aliphatischen, cycloaliphatischen
5 oder aromatischen Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat sowie deren Isomerengemische.

Weitere bevorzugte Polyisocyanate zur Herstellung der
10 erfindungsgemäß zu verwendenden Härter sind aus den obengenannten Polyisocyanaten und mehrwertigen Alkoholen mit 2-12 C-Atomen und 2-6 OH-Gruppen erhältliche Prepolymere. Andere bevorzugte Polyisocyanate entstehen durch Selbstaddition einiger der obengenannten
15 Polyisocyanate; sie können neben freien Isocyanatgruppen noch Biuret-, Uretidion-, Uretonimin-, Isocyanurat-, Harnstoff- und/oder Allophanatgruppen enthalten.

Ganz besonders bevorzugte Polyisocyanate sind die aus
20 Hexamethylendiisocyanat bzw. aus Isophorondiisocyanat durch Selbstaddition erhältlichen Oligomeren.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwenden-
den Härter bevorzugte Hydroxycarbonsäuren sind - neben
entsprechend modifizierten Polymeren, wie z.B. solchen
25 auf Polyesterbasis - insbesondere niedermolekulare Verbindungen wie Glykolsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Salicylsäure, Bis-(4-hydroxyphenyl)-alkansäure, wie z.B.

01.09.82

-6-

.7.

Bis-(4-hydroxyphenyl)-essigsäure und Dialkylolalkansäuren, wie z.B. Dimethylolessigsäure, Diethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und insbesondere Dimethylolpropionsäure; aber auch niedermolekulare Umsetzungsprodukte aus 1 Mol Trimellitithsäureanhydrid mit 1-2 Mol C_2 - C_{15} -Diol.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Härter bevorzugte Blockierungsmittel ZH werden unter Härtingsbedingungen, d.h. bei Temperaturen von 120 bis 220°C, wieder abgespalten. Sie umfassen Blockierungsmittel wie Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, Cyclohexanol, Oxime, Mercaptane, Lactame, z.B. γ -Pyrrolidon, Laurinlactam, Malonsäureester, Acetessigester und insbesondere ϵ -Captolactam (vgl. "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61 ff.).

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Härter können gemäß oder analog den in den DE-OS 2 359 613 und 2 456 469 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Zwar ist die gleichzeitige Addition von Blockierungsmittel und Hydroxycarbonsäure an das Polyisocyanat möglich; in der Regel wird man den Härter jedoch nach einem Zweistufenverfahren herstellen, d.h. entweder durch Umsetzung des Polyisocyanats mit der Hydroxycarbonsäure und anschließende Blockierung der verbliebenen Isocyanatgruppen oder - vorzugsweise - durch Umsetzung des Polyisocyanats mit einem Unterschuß Blockierungsmittel und anschließende Reaktion mit der Hydroxycarbonsäure. Die Reaktion kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Bei leicht zur Vernetzung während der Herstellung neigenden Härtern ist

die Mitverwendung von Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol, Essigester, die nach der Reaktion leicht wieder entfernt werden können, zu empfehlen.

5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Härter besitzen im allgemeinen einen Gehalt von 2 bis 20, vorzugsweise 4 bis 15, Gew.-% an reversibel blockierten Isocyanatgruppen.

10 Die Säurezahl des Härters kann nach DIN 53 183, der NCO-Gehalt (in Gew.-%, bezogen auf Härter) nach DIN 53 185 bestimmt werden, wobei sich der "NCO-Gehalt" auf die Summe der freien und reversibel blockierten Isocyanatgruppen bezieht.

15 Besonders überraschend erscheint, daß nicht etwa allein die Säurezahl oder allein der NCO-Gehalt des Härters das Lösen der gestellten Aufgabe ermöglicht, sondern - obwohl unter Härtingsbedingungen Isocyanat- und Carboxylgruppen kaum untereinander reagieren - das Verhältnis von Isocyanat- zu Carboxylgruppen.

20 Die europäische Patentanmeldung 0056 167 betrifft ähnliche Härter, deren Quotienten Q jedoch außerhalb des von uns beanspruchten Bereichs liegen; dementsprechend werden nur glänzende Beschichtungen erhalten.

25 Als hydroxylgruppenhaltige Polymere kommen solche in Frage, die Hydroxylzahlen im Bereich von 20 bis 400, vorzugsweise 30 bis 140, als Zahlenmittel dampfdruckosmometrisch bestimmte Molekulargewichte von 400 bis 10 000 und - vorzugsweise für pulverförmige Überzugsmittel - Erweichungspunkte von 40 bis 90°C (bestimmt durch Differentialthermoanalyse) besitzen, z.B. Hy-

01.09.82

-8-
9.

droxylgruppen aufweisende Polyether, Polythioether, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, vorzugsweise aber Polyester und Poly(meth)acrylate.

- a) Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisen-
- 5 den Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren
- 10 können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer
- 15 Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

- 20 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetra-
- 25 hydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure; Terephthalsäuredime-

thylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als
mehrwertige Alkohle kommen z.B. Ethylenglykol,
Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-
(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8),
5 Neopentylglykol, 1,4-Bis hydroxymethylcyclohexan,
2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpro-
pan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Tri-
methylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und
Sorbit, Formit, Methylglykolsid, ferner Diethylen-
10 glykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und
höhere Polyethylenglykole, Dipropylenglykol und
höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol
und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Poly-
ester können anteilig endständige Carboxylgruppen
15 aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B.
 ϵ -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsäuren,
z.B. ω -Hydroxycaprinsäure, sind einsetzbar.

- b) Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisen-
den Poly(meth)acrylate sind Homo- oder Copolymeri-
20 sate von Acryl- und/oder Methacrylverbindungen,
wobei die Monomeren beispielsweise aus der folgen-
den Aufzählung ausgewählt sein können:

Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit zwei-
wertigen, gesättigten, aliphatischen Alkoholen mit
25 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat,
2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und
die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure
und Methacrylsäure; Acrylsäure- und Methacrylsäure-
alkylester mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8, C-
30 Atomen in der Alkoholkomponente, wie z.B. Methyl-

01.09.82

- 10 -

. 11 .

acrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropyl-
acrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-
Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und die entspre-
chenden Methacrylsäureester; Acrylsäure- und Me-
thacrylsäurecyclohexylester; Acrylnitril und Me-
thacrylnitril; Acrylamid und Methacrylamid; N-
Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid, ebenso Gly-
cidylacrylat und -methacrylat.

Die Acrylatharze können nach den üblichen Methoden
hergestellt werden, also durch Lösungs-, Suspensions-,
Emulsions- oder Fällungspolymerisation; bevorzugt
aber durch Substanzpolymerisation, die ihrerseits
mittels UV-Licht initiiert werden kann.

- c) Auch die in Frage kommenden, mindestens 2, in der
Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgrup-
pen aufweisenden Polyether sind solche der an sich
bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation
von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylen-
oxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhy-
drin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-
Katalysatoren wie Bortrifluorid, oder durch Anlage-
rung dieser Epoxide, vorzugsweise von Ethylenoxid
und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder
nacheinander, an Startkomponenten mit reaktions-
fähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole,
Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylen-
glykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Gly-
cerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Ani-
lin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt.
- Auch Sucrosepolyether, wie sie z.B. in den

DE-AS 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyether (DE-OS 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind geeignet.

- d) Unter den Polythioethern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Comonomeren handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythio-mischether, Polythioetherester oder Polythioether-esteramide.
- e) Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dioxethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale, wie z.B. Trioxan (DE-OS 1 694 128), lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.
- f) Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol oder Thiodiglykol bzw. von Bisphenolen (wie z.B. den auf S. 12 genannten) mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt

01.09.82

- 12 -

13

werden können (DE-AS 1 694 080, 1 915 908 und 2 221 751; DE-OS 2 605 024).

- g) Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

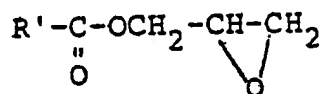
Bevorzugte Polyepoxide sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyepoxide mit durchschnittlich mehr als einer 1,2-Epoxygruppe pro Molekül.

Zum einen handelt es sich hierbei um Polyepoxidverbindungen auf Basis mehrwertiger Phenole, beispielsweise aus Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, aus 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, aus 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, aus 4,4'-Dihydroxydiphenyldimethylmethan (Bisphenol A), aus 4,4'-Dihydroxydiphenylmethylemethan, aus 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan, aus 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylpropan, aus 4,4'-Dihydroxydiphenyl, aus 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, aus Tris-(4-hydroxyphenyl)-methan, aus den Chlorierungs- und Bromierungsprodukten der vorstehend genannten Diphenole, insbesondere aus Bisphenol A; zum anderen aus Novolaken (d.h. aus Umsetzungsprodukten von ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart saurer Katalysatoren), aus Diphenolen, die durch Veresterung von 2 Mol des Natriumsalzes einer aromatischen Oxycarbonsäure mit einem Mol eines Dihalogenalkans oder Dihalogendialkylethers erhalten wurden (vgl. britische Patentschrift 1 017 612),

aus Polyphenolen, die durch Kondensation von Phenolen und langkettigen, mindestens 2 Halogenatome enthaltenden Halogenparaffinen erhalten wurden (vgl. britische Patentschrift 1 024 288).

- 5 Bevorzugt werden handelsübliche, feste Epoxidharze des Typs Diglycidylether des Bisphenols A (d.h. Umsetzungsprodukte von Bisphenol A mit Epichlorhydrin), deren Epoxidäquivalentgewicht zwischen 400 und 2500 liegt, eingesetzt.

- 10 Weiter kommen Verbindungen wie (Poly)glycidylester der Formel



- 15 in Frage, in denen R' ein linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest ist.

- 20 Ferner können als Polyepoxide Verbindungen wie Triglycidylisocyanurat und/oder dessen Oligomere und Triglycidylurazol sowie dessen Oligomere sowie Mischungen der genannten Stoffklassen eingesetzt werden.

- 25 Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Härtern lassen sich in der Regel Glanzgrade von 30 und weniger (gemessen nach Gardner, Beobachtungswinkel 60°) erreichen. Der Glanzgrad kann durch Verwendung von Katalysatoren, die als die Epoxidhärtung beschleunigend bekannt sind, weiter verringert werden (z.B. auf etwa 10); gleich-

01.09.82

-14-

15

zeitig erhöhen diese Katalysatoren auch die Elastizität und die Schlagzähigkeit der Überzüge. Bevorzugte derartige Katalysatoren sind z.B. metallorganische Verbindungen wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-(II)-octoat, 5 quatäre Ammoniumsalze, Cholinderivate und Amidine, insbesondere cyclische Amidine wie Imidazoline und Tetrahydropyrimidine. Besonders geeignete Amidine sind beispielsweise in der DE-OS 3 041 834 beschrieben. Die Katalysatoren können in Mengen von 0,1 - 10, vorzugs- 10 weise 1 - 5 Gew.-%, bezogen auf den erfindungsgemäß zu verwendenden Härter, eingesetzt werden. Die Zugabe des Katalysators kann bei Herstellung des gebrauchsfähigen Lacksystems, aber auch zur Schmelze des erfindungsgemäß zu verwendenden Härters erfolgen. Durch Mischen der er- 15 findungsgemäß zu verwendenden Härter mit üblichen Carboxylgruppen-freien blockierten Polyisocyanaten lassen sich mittlere Glanzgrade erhalten.

Das Mischungsverhältnis von Hydroxylgruppen-haltigem Polymer, Polyepoxid und erfindungsgemäß zu verwendendem 20 Härter wird in der Regel so gewählt, daß auf eine Carboxylgruppe 0,6 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25, Epoxidgruppen und auf eine Hydroxylgruppe 0,7 bis 1,4, vorzugsweise 0,8 bis 1,2, verkappte Isocyanatgruppen kommen.

25 Falls die erfindungsgemäß zu verwendenden Härter in Pulverlacken eingesetzt werden, geschieht dies üblicherweise folgendermaßen:

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Härter werden mit den Hydroxylgruppen-haltigen Polymeren und den Poly- 30 epoxiden und gegebenenfalls weiteren Zusätzen zunächst

- gemischt und in der Schmelze homogenisiert. Dies kann in geeigneten Aggregaten, wie z.B. beheizbaren Knetern, vorzugsweise jedoch durch Extrudieren, erfolgen, wobei die Extrusionstemperatur so zu wählen ist, daß ein
- 5 Maximum an Scherkraft auf die Mischung einwirkt. Dabei sollte eine Temperaturobergrenze von 140°C nicht überschritten werden.

Die extrudierte Masse wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur und nach einer geeigneten Vorzerkleinerung zu einem

10 Pulverlack gemahlen, wobei je nach dem Verwendungszweck mittlere Teilchengrößen von ca. 40-90µm, vorzugsweise jedoch ca. 50µm, angestrebt werden. Ein evtl. vorhandener Grobkornanteil von Teilchengrößen von mehr als 90µm wird durch Absieben entfernt.

- 15 Das Auftragen der so hergestellten Pulverlacke auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie z.B. durch elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern, elektrostatisches Wirbelsintern sowie im Flamm-sprühverfahren erfolgen.
- 20 Nach dem Auftragen des Pulverlackes nach einem der genannten Verfahren werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 10 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 170 bis 220°C erhitzt.

- Die erfindungsgemäßen Härten können auch mit aus Lösung
- 25 zu verarbeitenden OH-Polymeren eingesetzt werden, was ebenfalls zu matten Lackierungen führt. Bevorzugte Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ester, Ether und aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Ketone und Ester.

01.09.82

- 16 -

. 17 .

Beispiele

Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Härter

Härter 1

- 226 g (2,0 Mol) ϵ -Caprolactam und 135 g (1 Mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)propionsäure wurden in 200 ml Toluol gelöst und bei 100°C unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 30 Minuten mit 444 g (2,0 Mol) Isophorondiisocyanat versetzt. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion wurde 1 Stunde bei 115 bis 120°C nachgerührt und dann die Hauptmenge Toluol (ca. 150 g) im Vakuum abdestilliert. Das beim Abkühlen kristallisierende Produkt wurde bei 80°C/10 Torr getrocknet. Man erhielt 795 g farblose Kristalle, Säurezahl 70, Fp. 120-128°C.

Härter 2

- 180 g Isophorondiisocyanat-Trimeres (1,2 Äquivalente freies NCO) wurden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 10 Minuten bei 120 bis 130°C mit 90 g (0,8 Mol) ϵ -Caprolactam portionsweise umgesetzt. Nach 20-minütigem Rühren bei 130°C wurden 26,8 g (0,2 Mol) 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure portionsweise bei 130°C so zugesetzt (15 Minuten), daß keine CO₂-Entwicklung einsetzte. Nach 30 Minuten Nachrühren bei 130 bis 140°C wurden nach dem Abkühlen 291 g farblose Kristalle (Fp. 115-125°C, Säurezahl 39) gewonnen.

Härter 3

- Analog der Herstellung von Härter 2 wurden 234 g Hexamethylendiisocyanat-Trimeres (1,2-Äquivalente freies NCO) mit 90 g (0,8 Mol) ϵ -Caprolactam und 26,8 g 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure umgesetzt. Man gewann 346 g farblose Kristalle (Fp. 62-68°C, Säurezahl 31).

Härter 4

- 274 g (1 Mol) 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan (Isomerengemisch mit 30,8 % NCO-Gehalt) wurden bei 130°C mit 113 g (1 Mol) ϵ -Caprolactam umgesetzt, das entstandene teilblockierte Polyisocyanat 15 Minuten bei 130°C nachgerührt und auf 80°C abgekühlt. Nach Zugabe von 50 ml Toluol wurden bei 70°C 67 g (0,5 Mol) Dimethylpropionsäure zugegeben und dann 30 Minuten bei 140°C gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 445 g hellgelbe Kristalle (Fp. ca. 110°C; Säurezahl 57).

Härter 5

- Analog der Herstellung von Härter 2 wurden 180 g (1,2 Äquivalente freies NCO) Isophorondiisocyanat-Trimeres, 113 g (1,0 Mol) ϵ -Caprolactam und 13,4 g (0,1 Mol) 2,2'-Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure umgesetzt. Es wurden 296 g farblose Kristalle (Fp. 90-95°C, Säurezahl 19) gewonnen.

01.09.82

- 18 -

19.

Verwendungsbeispiele (Herstellung von Pulverlacken)

Die nachfolgend genannten Teile sind Massenteile.

Beispiel 1

- 48,4 Teile eines Hydroxylpolyesters aus Neopentylglykol,
5 Terephthalsäure, Hexandiol-(1,6), Trimethylolpropan mit
einem Erweichungspunkt von 63°C (DTA) und einer Hydroxyl-
zahl von 50 wurden mit 18,5 Teilen des Härters 1 und mit
2,2 Teilen Triglycidylisocyanurat sowie mit 33,0 Teilen
eines hochbeständigen Titandioxid-Rutills und mit 0,4
10 Teilen eines Verlaufmittels auf Basis eines handelsüb-
lichen Acrylatoligomeren zunächst trocken gemischt.
Diese Mischung wurde auf einem Laborextruder bei Tem-
peraturen von 80 bis 120°C in der Schmelze dispergiert.
Das Extrudat wurde nach Abkühlung und Vorzerkleinerung
15 auf einer Gebläsemühle auf eine durchschnittliche Korn-
größe von 50µm zu einem Pulverlack gemahlen. Nach Ab-
sieben des vorhandenen Grobkornanteils oberhalb 90µm
wurde der gebrauchsfertige Pulverlack auf doppelt deka-
pierte, entfettete Prüfbleche (Länge 16,5 cm, Breite
20 65 mm, Stärke 0,8 mm) mit einer elektrostatischen Sprüh-
vorrichtung bei einer Negativspannung von ca. 60 kV auf-
gesprüht. Die Bleche wurden anschließend bei 180°C 30
Minuten eingebrannt.

Die Beschichtungen wurden in einer Stärke von 50µm nach den folgenden praxisüblichen Methoden auf ihre Eigenschaften geprüft:

	Erichsentiefung (DIN 53 156)	→	"Tiefung"
5	Glanz, 60° $\frac{4}{4}$ (DIN 67 530)	→	"Glanz"
	Impact reverse (Kugel Ø 12,7 mm)	→	IMR, 1 kg

Acetonfestigkeit, beurteilt nach folgender Abstufung:

	- 1 -50	Anzahl Hübe mit acetongetränktem Wattebausch bis zum Durchscheuern des Lackfilms
10	2 m	nach 50 Hüben matter, weicher Film
	2 lm	nach 50 Hüben leicht matter, weicher Film
	2	weicher Film nach 50 Hüben
15	1	leicht oberflächenempfindlicher Lackfilm nach 50 Hüben
	0	keine Veränderungen

Gitterschnitt (DIN 53 151).

Die Prüfergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

20 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß bei der Extrusion der Komponenten zur härtbaren Pul-

- 51,6 Teilen Hydroxylpolyester aus Beispiel 1,
14,2 Teilen Härter 5,
0,5 Teilen Triglycidylisocyanurat,
33 Teilen Titandioxid-Rutil,
5 0,4 Teilen Verlaufsmittel und
0,1 Teil Amidin aus Beispiel 2.

Verarbeitung und Prüfung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 4

- 10 Aus 41,5 Teilen Hydroxylpolyester aus Beispiel 1, 16,2
Teilen Härter 3, 7,9 Teilen Epoxidharz des Typs Diglycidylether des Bisphenols A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 900, 33 Teilen Titandioxid-Rutil, 0,4 Teilen Verlaufsmittel und 0,2 Teilen 2-Phenylimidazolin
15 wurde analog Beispiel 1 ein Pulverlack hergestellt.

Verarbeitung und Prüfung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 5

- 20 Analog Beispiel 1 wurde aus 45 Teilen Hydroxylpolyester aus Beispiel 1, 14,4 Teilen Härter 4, 6,8 Teilen Epoxidharz aus Beispiel 4, 33 Teilen Titandioxid-Rutil und 0,4 Teilen Verlaufsmittel ein Pulverlack hergestellt.

Verarbeitung und Prüfung erfolgten wie in Beispiel 1 beschrieben.

01.09.82

~~-22-~~

-23-

Beispiel 6

5 Analog Beispiel 1 wurde aus 50,5 Teilen Hydroxylpoly-
ester aus Beispiel 1, 8,1 Teilen Härter 1, 1 Teil Tri-
glycidylurazol, 6,8 Teilen eines mit γ -Caprolactam
blockierten Isophorondiisocyanat-Trimeren mit einem
latenten NCO-Gehalt von 14,8 %, 33 Teilen Titandioxid-
Rutil und 0,4 Teilen Verlaufsmittel ein Pulverlack her-
gestellt.

10 Verarbeitung und Prüfung erfolgten wie in Beispiel 1
beschrieben.

	erfindungsgemäße Beispiele			Vergleich	erfindungsgemäße Beispiele		
	1	2	3		4	5	6*
Erichsentie - fung (mm)	10	10	10	10	10	10	10
Impact reverse (cm/kg)	120	150	150	150	150	40	150
Glanz 60° 4	27	10	28	77	23	30	64
Acetonfestigkeit	0-1	0-1	0-1	1-2	0-1	0-1	1
Gitterschnitt	0	0	0	0	0	0	0
Quotient Q des Härters	0,165	0,165	0,262	0,808	0,270	0,210	0,343

* Mischung aus erfindungsgemäß zu verwendendem Härter und Härter des Standes der Technik ergibt Halbglanz.

USE OF BLOCKED POLYISOCYANATES AS HARDENER FOR BINDING AGENTS
CONTAINING HYDROXYL GROUPS
[Verwendung blockierter Polyisocyanate als Härter für Hydroxylgruppen-
haltige Bindemittel]

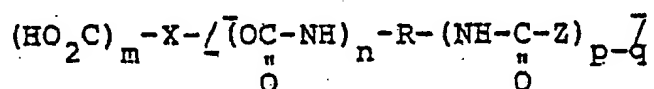
Rolf-Volker Meyer, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. November 2001

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19): DE
DOCUMENT NUMBER	(11): 3232463
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): APPLICATION (OFFENLEGUNGSSCHRIFT)
PUBLICATION DATE	(43): 19840103
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): P 32 32 463.4
APPLICATION DATE	(22): 19820109
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C 08 G 59/40; C 08 G 18/42; C 08 G 18/80; C 08 G 18/83; C 08 K 5/29; C 09 D 3/64; C 09 D 3/58; C 09 D 5/42; C 08 G 18/58
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): MEYER, ROLF-VOLKER; HOHL, EWIN; KREUDER, HANS-HOACHIM; RUDOLPH, HANS; DE CLEUR, ECKHARD
APPLICANT	(71): BAYER AG
TITLE	(54): USE OF BLOCKED POLYISOCYANATES AS HARDENER FOR BINDING AGENTS CONTAINING HYDROXYL GROUPS
FOREIGN TITLE	[54A]: VERWENDUNG BLOKierter POLYISOCYANANE ALS HÄRTER FÜR HYDROXYLGRUPPEN-HALTIGE BINDEMITTEL

- 1) Use of compounds that have more than one blocked isocyanate group per molecule, an acid number of 20 to 150, and a quotient NCO content and acid number of 0.075 to 0.340 as hardener for binding agents - in particular for binding agents of powder-form coating agents that contain polymers and polyepoxides containing hydroxyl groups.
- 2) Use according to Claim 1 characterized in that the hardeners have an acid number of 25 to 80.
- 3) Use according to Claims 1 and 2 characterized in that the quotient Q is 0.100 to 0.300.
- 4) Use according to Claims 1 through 3 characterized in that the hardeners correspond to the formula



where

- X is an organic residue with a value of (q·n+m)
- R is an organic residue with a value of (n+p)
- Z is the residue of an isocyanate blocking agent ZH
- m is a number from 1 to 3
- n is a number from 1 to 4
- p is a number from 1 to 5 and
- q is a number between 1 and 4

with the condition that the sum p+q is greater than 2.

*Numbers in margin indicate pagination in the foreing text.

The invention concerns the use of blocked polyisocyanates with /2
free carboxyl groups as hardeners for binding agents - in particular for
binding agents of powdery coating agents - which contain polymers and
polyepoxides containing hydroxyl groups.

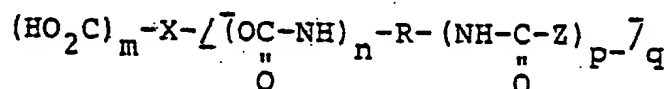
For many coatings, a high degree of luster is not desired. With the
aid of delustering agents, it is possible to produce coatings with a
matte surface. Various fillers or polymer additives which are not
compatible with the binding agent such as polypropylene waxes or
methylcellulose have proven useful for delustering. For the production
of matte coatings of polyepoxide powder coatings, the addition of
amidine salts of polyhydric carboxylic acids have been recommended (DE-
OS 2 324 686). All delustering methods listed are connected to
drawbacks; either the mechanical properties of coatings are unfavorably
influenced or the degree of luster is poorly reproducible, the coat- /3
ings yellow and/or they are not resistant to weather.

Surprisingly it has now been found that the drawbacks mentioned do
not occur when special reversibly blocked polyisocyanates with free
carboxyl groups as hardeners are used for binding agents which contain
polymers and polyepoxides containing the hydroxyl groups. They are
suitable not only for coating systems containing solvents but also are
outstandingly suited for powdery coating agents.

The object of the invention thus is the use of compounds which have
more than one blocked isocyanate group per molecule, an acid number of
20 to 150, preferably from 25 to 80, and a quotient of NCO content and
acid number from 0.075 to 0.340, preferably from 0.100 to 0.300 as
hardener for binding agents, - in particular for binding agents of

powdery coating agents - which contain polymers and polyepoxides containing hydroxyl groups.

Preferred hardeners in accordance with the invention are compounds with the formula



where

X is an organic residue with a value of $(q \cdot n + m)$

R is an organic residue with a value of $(n + p)$

Z is the residue of an isocyanate-blocking agent ZH

m is a number from 1 to 3, preferably 1,

n is a number from 1 to 4, preferably 1 to 2,

p is a number from 1 to 5, preferably 1 to 2, and

q is a number between 1 and 4, preferably 1 to 2

with the condition that the sum $p + q$ is greater than 2.

X can be a linear or a branched aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, or aromatic residue with preferably 1 to 28, in particular 1 to 17 C atoms; X, however, can also be a residue from a polyester with a molecular weight determined as number averaged molecular weight M_n from 154 to 1500.

R can be a linear or branched aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, or aromatic residue with preferably 2 to 18, in particular 6 to 13 C atoms, for which 1 to 4 chlorine or methoxy groups may be substituted or which is interrupted by 1 to 2 oxygen atoms.

Additional information on the meaning of the residues X and R can be found in the below listing of starting products for the production of

the hardeners to be used according to the inventions.

The hardeners to be used according to the invention can be produced from polyisocyanates with $n+p$ isocyanate groups, hydroxycarboxylic acids with n hydroxyl and m carboxyl groups and isocyanate blocking agents ZH.

Polyisocyanates preferred for this purpose are described, for /8
example, in "Methoden der Organischen Chemie" (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Weyl), vol. 14/2, 4th edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, pages 61-70 and in W. Siefken, Liebige Ann. Chem. 562, 75-136 and by way of example include diisocyanates such as the following:

1,2-ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 2,2,4 or 2,4,4-trimethyl 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,12-dodecane diisocyanate, diisocyanatopropylether, cyclobutane 1,3-diisocyanate, cyclohexane-1,3- and -1,4-diisocyanate, 2,2- and 2,6-diisocyanato-1-methylcyclohexane, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanate ("isophorone diisocyanate"), 2,5- and 3,5-bis-(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydroaphtalin, 1,5, 2,5-, 1,6-, and 2,6-bis(isocyanatomethyl)-4,7-methanohexahydroindan, 1,5-, 2,5-, 1,6, and 2,6-bis(isocyanato)-4,7-methano-hexahydroindan, dicyclohexyl-2,4'- and -4,4'-diisocyanate, 2,4- and 2,6-hexahydrotoluylene-diisocyanate perhydro-2,4'- and -4,4'-diphenylmethane-diisocyanate, -diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodiphenyl, 4,4'-diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 4,4'-diisocyanato-3,3'diphenyl-diphenyl, 4,4'-diisocyanato-3,3'-diphenyl-diphenyl, 2,4'- and 4,4'-diisocyanato-diphenylmethane, naphthalene-1,5-diisocyanate, 2,4- and 2,6-toluylene-diisocyanate, N,N'-

(4,4'-dimethyl-3,3'-diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-xylylene-diisocyanate, but also triisocyanates such as 2,4,4'-triisocyanatodiphenylether, 4,4',4"-triisocyanatotriphenylmethane, tris(4-isocyanatophenyl)-thiophosphate, as well as any mixtures of these isomers. /6

Particularly preferred as a rule are the technically easily accessible aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic DIs, in particular hexamethylene diisocyanate, 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexylisocyanate and 2,4- or 2,6-toluylene diisocyanate and mixtures of their isomers.

Additional preferred polyisocyanates for production of the hardeners to be used according to the invention are prepolymers which can be obtained from the above mentioned polyisocyanates and polyhydric alcohols with 2 to 12 C atoms and 2 to 6 OH groups. Other preferred polyisocyanates are obtained through self-addition of several of the above mentioned polyisocyanates; in addition to free isocyanate groups, they can also contain biuret, uretdion, uretonimin, isocyanurate, urea, and/or alliphanate groups.

Especially preferred polyisocyanates are the oligomers which can be obtained through self addition from hexamethylene diisocyanate or from isophorone diisocyanate.

Hydrocarbons preferred for the production of hardeners to be used according to the invention are - in addition to correspondingly modified polymers, such as polymers on polyester basis - in particular low molecular compounds such as glycol acid, acetic acid, tartaric acid, salicylic acid, bis-(4-hydroxyphenyl)-alcanic acid, for example such /7

as bis-(4-hydroxyphenyl) acetic acid and dialkylol alkanic acids, for example such as dimethylol acetic acid, diethylol propionic acid, dimethylol butyric acid, 9,10-dihydroxystearin acid, and in particular dimethylol propionic acid; but also low-molecular conversion products from 1 mole trimellitic anhydride with 1 to 2 mole C_2-C_{15} -diol.

Preferred blocking agent ZH for the production of the hardeners to be used according to the invention are split off again under hardening conditions, that is, at temperatures from 120° to 220°C. They comprise blocking agents such as alcohols, for example methanol, ethanol, ethanol, cyclohexanol, oximes, mercaptanes, lactams, for example [illegible] pyrrolidon, laurinlactam, malonic acid ester, aceto-acetic ester, and in particular [illegible handwritten symbol] captolactam (see also "Methoden der Organischen Chemie" (Methods of Organic Chemistry) (Houben-Weyl), vol. 14/2, 4th edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, pages 61 and following).

The hardeners to be used according to the invention can be produced according to or analogously with the process described in DE-OS 2 359 613 and 2 456 469. While the simultaneous addition of blocking agent and hydroxy carboxylic acid to the polyisocyanate is possible, as a rule, the hardener is produced in a two-step process, that is, either through conversion of the polyisocyanate with the hydroxy carboxylic acid and then blocking of the remaining isocyanate groups or - preferably - through conversion of the polyisocyanate with a deficiency of blocking agent and then reaction with the hydroxy carboxylic acid. The reaction can be carried out with or without solvent. In the case of hardeners which tend to mildly cross link during production, the use

/8

of solvents such as toluol, xylol, or acetic acid which can be easily removed again following the reaction is recommended.

The hardeners to be used according to the invention in general have a content of 2 to 20 percent by weight, preferably 4 to 15 percent by weight of reversibly blocked isocyanate groups.

The acid number of the hardener can be determined in accordance with DIN 53 183, and the NCO content (as a percent by weight in relation to the hardener) can be determined in accordance with DIN 53 185, with the "NCO content" relating to the sum of the free and reversibly blocked isocyanate groups.

It appears particularly surprising that it is not the acid number alone or the NCO content of the hardener alone that makes possible the solving of the task [of the invention] but rather - although under hardening conditions isocyanate groups and carboxyl groups hardly react with each other - the relationship of isocyanate and carboxyl groups.

European patent application 0056 167 concerns similar hardeners, the quotients Q of which however are outside of the range claimed by us; accordingly only lustrous coatings are contained.

As polymers containing hydroxyl groups, those which have hydroxyl numbers in the range from 20 to 400, preferably 30 to 140, are possible; as number averaged molecular weight, vapor pressure/osmometrically determined molecular weights from 400 to 10,000 and - preferably for powdery coating agents - softening points of 40° to 90°C (determined through differential thermoanalysis) have, for example polyethers, polythioethers, polyacetals, polycarbonates, polyesteramides, but preferably polyesters and poly(meth)acrylates,

/9

containing hydroxyl groups.

- a) The possible polyesters having hydroxyl groups are, by way of example, conversion products of polyhydric, preferably bihydric and possibly also trihydric alcohols with polyhydric, preferably bihydric carboxylic acids. In place of the free polycarboxylic acids, the corresponding polycarboxylic anhydrides or corresponding polycarboxylic esters of low alcohols or their mixtures can also be used for producing the polyesters. The polycarboxylic acids can be of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and/or heterocyclic nature and may be substituted and/or unsaturated by halogen atoms, for example.

The following can be mentioned as examples for such carboxylic acids:

Succinic acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, trimellithic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, endomethylene tetrahydrophthalic anhydride, glutaric anhydride, malic acid, malic anhydride, fumaric acid, dimerized and trimerized, unsaturated fatty acids, if appropriate mixed with monomeric unsaturated fatty acids such as oleic acid; terephthalic acid dimethylester and terephthalic acid-bis-glycolester. /10 Possibilities for polyhydric alcohols, for example, are ethylene glycol, propylene glycol-(1,2) and -(1,3), butylene glycol-(1,4) and -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentylglycol, 1,4-bis hydroxymethyl cyclohexane, 2-methyl-1,3-propandiol, glycerin, trimethylolpropane,

hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimethylolethane, pentaerythrite, chinite, mannite and sorbite, formite, methylglycolside, also diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol, and higher polyethyleneglycols, dipropyleneglycol, and higher polypropyleneglycols as well as dibutyleneglycol and higher polybutyleneglycols are possible. The polyesters can proportionately have terminal carboxyl groups. Also polyesters of lactones, for example [illegible symbol]-caprolactones, or of hydroxycarboxyl acids, for example [illegible symbol]-hydroxycapronic acid, can be used.

b) The possible poly(meth)acrylates having hydroxyl groups are homo- and copolymerisates of acrylic and/or methacrylic compounds, with it being possible, for example, for the monomers to be selected from the following list:

Esters of acrylic acid and methacrylic acid with dihydric, saturated, aliphatic alcohols with 2 to 4 C atoms, for example such as 2-hydroxyethylacrylate, 2-hydroxypropylacrylate, 4-hydroxybutylacrylate, and the corresponding methacrylic acid esters; acrylic acid and methacrylic acid; acryl acid and methacrylic acid alkylesters with 1 to 18, preferably 1 to 8, C atoms in the alcohol components, for example such as methyl-acrylate, ethylacrylate, propylacrylate, isopropyl- /11 acrylate, n-butylacrylate, tert-butylacrylate, 2-ethylhexylacrylate, stearylacrylate, and the corresponding methacrylic acid esters, acryl acid and methacrylic acid cyclohexylesters; acrylnitril and methacrylnitril; acrylamide and methacrylamide; N-methoxymethyl(meth)acrylic acid amide, also glycidylacrylate and glycidylmethacrylate.

The acrylate resins can be produced according to the usual methods, that is, through solution, suspension, emulsion, or precipitate polymerization, but preferably through substance polymerization which in turn can be initiated by ultraviolet light.

- c) Also possible polyethers having at least 2, as a rule 2 to 8, preferably 2 to 3 hydroxyl groups are such known per se and are produced, by way of example, through polymerization of epoxides such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, tetrahydrofuran, styroloxide, or epichlorhydrin with themselves, for example, in the presence of Lewis catalysts such as boron trifluoride, or through addition of these epoxides, preferably ethylenoxide and propylene oxide, if appropriate as a mixture or one after the other, using starting components with reactive hydrogen atoms such as water, alcohols, ammonia, or amines, for example ethylene glycol, propylene glycol-(1,3) or -(1,2), trimethylol propane, glycerin, sorbit, 4,4'-dihydroxydiphenylpropane, anilin, ethanolamine, or ethylene diamine. Also sucrose polyethers, such as are described, for example, in De-AS 1 176 358 and DE-AS 1 064 938, as well as polyether started on /12 formate or formose (DE-OS 2 639 083 or 2 737 951) are possible. In many cases, polyethers are preferred which have predominantly (up to 90% by weight in relation to all OH groups present in the polyether) primary OH groups. Also polybutadienes having OH groups are suitable.
- d) Among the polythioethers, the condensation products of thiodiglycol with itself and/or with other glycols, dicarboxylic

acids, formaldehyde, amino carboxylic acids or amino alcohols can be listed. Depending on the comonomers, the products are, by way of example, polythio mixed ethers, polythioetheresters or polythioetheresteramides.

- e) As polyacetals, compounds which can be produced from glycolene such as diethylene glycol, triethylene glycol, 4,4'-dioxethoxydiphenyl dimethylmethane, hexandiol, and formaldehyde are possibilities. Suitable polyacetals can also be produced through polymerization of cyclical acetals, for example such as trioxane (DE-OS 1 694 128),
- f) As polycarbonates having hydroxyl groups, such groups known as such are a possibility which, for example, can be produced through conversion of diolenes such as propandiol-(1,3), butandiol-(1,4), and/or hexandiol-(1,6), diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethylene glycol or thiodiglycol or of bisphenols (for example such as those mentioned on page 12) with diarylcarbonates, for example dihenylcarbonate, or phosgens (DE-AS 1 694 080, 1 915 908, and 2 221 751; DE-OS 2 605 024). /13
- g) Among the polyesteramides and polyamides are, for example, the predominantly linear condensates which can be obtained from polyhydric saturated or unsaturated carboxylic acids or their anhydrides and saturated or unsaturated polyhydric amino alcohols, diamines, polyamines, and their mixtures.

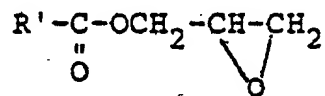
Preferred polyepoxides are aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic polyepoxides with on average more than 1.2 epoxy group per molecule.

On the one hand, polyepoxide compounds on the basis of multihydric

phenols, for example from catechol, resorcin, hydroquinone, from 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethane, from 4,4'-dihydroxydiphenyl dimethylmethane (bisphenol A), from 4,4'-dihydroxydiphenyl methylmethane, from 4,4'-dihydroxydiphenyl cyclohexane, from 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenyl propane, from 4,4'-dihydroxydiphenyl, from 4,4'-dihydroxydiphenyl-sulfon, from tris-(4-hydroxyphenyl)-methane, from the chlorination and bromination products of the above diphenols, in particular from bisphenol A; on the other hand from novolaks (that is, from conversion products of monohydric or polyhydric phenols with aldehydes, in particular formaldehyde, in the presence of acidic catalysts), from diphenols which were obtained through esterification of 2 moles of the sodium salt of an aromatic oxycarbonyl acid with one mole of a dihalogen alkane or dihalogen dialkylether (compare British patent document 1 017 612), from polyphenols which were obtained through /14
condensation of phenols and long-chained halogen paraffins containing at least 2 halogen atoms (compare British patent document 1 024 288).

Commercially available, solid epoxide resins of the type diglycidyl ether of bisphenol A (that is, conversion products of bisphenol A with epichlorhydrin) the epoxide equivalent weight of which is between 400 and 2500 are preferably used.

In addition, compounds such as (poly)glycidyl esters of the formula



are possible in which R' is a linear or branched, saturated or unsaturated hydrocarbon residue with 4 to 20 carbon atoms or a phenyl residue which may have been substituted.

In addition, compounds such as triglycidyl isocyanurate and/or its oligomers and triglycidyl urazol as well as its oligomers as well as mixtures of said classes of material can also be used as polyepoxides.

With the hardeners to be used according to the invention, it is as a rule possible to achieve luster coefficients of 30 and less (measured in accordance with Gardner, 60° observation angle). The luster coefficient can be further reduced through the use of catalysts which are known for accelerating the hardening of epoxy (for example to around 10); at the same time, these catalysts also increase the elas- /15 ticity and impact strength of the coatings. Preferred catalysts of this type are, for example, metal-organic compounds such as dibutyl tin dilaurate, tin (II) octoate, quatar ammonium salts, choline derivates, and amidines, in particular cyclic amidines such as imidazolines and tetrahydropyrimidines. Particularly suitable amidines are described, for example, in DE-OS 3 041 834. The catalysts can be used in quantities of 0.1% to 10% by weight, preferably 1% to 5% by weight, in relation to the hardener to be used according to the invention. The addition of the catalyst can take place upon the production of the usable paint system to the liquefied material of the hardener to be used according to the invention. Through mixing the hardener to be used according to the invention with conventional carboxyl groups, intermediate luster coefficients can be obtained.

The mixture ratio of hydroxyl-group-containing polymer, polyepoxide, and hardener to be used according to the invention as a rule is selected such that for one carboxyl group there are 0.6 to 1.5, preferably 0.75 to 1.25 epoxide groups, and for one hydroxyl group there

are 0.7 to 1.4, preferably 0.8 to 1.2 hidden isocyanate group.

If the hardeners to be used according to the invention are used in powder coatings, this ordinarily takes place as follows:

The hardeners to be used according to the invention are first mixed with the hydroxyl-group-containing polymers and the polyepoxides and if applicable with additional additives and are homogenized in the /16 liquefied material. This can take place in suitable equipment such as heatable kneaders, but preferably extruders, with the extrusion temperature being selected such that a maximum of shear force acts on the mixture. A temperature upper limit of 140°C should not be exceeded.

After cooling to room temperature and after a suitable coarse crushing, the extruded mass is milled to a powder coating, with mean particle sizes, depending on application purpose, of approximately 40 μm to 90 μm , but preferably approximately 50 μm being aimed for. Any existing coarse particle portion with particle sizes of more than 90 μm is removed through sifting.

Application of the powder coatings produced in this manner onto suitable substrates can be accomplished according to known methods such as through electrostatic powder spraying, whirl sintering, electrostatic whirl sintering, and flame spraying.

After application of the powder coating according to one of the methods mentioned, the coated workpieces are heated for 10 to 60 minutes to a temperature of 170° to 220°C for hardening.

Hardening according to the invention can also be used with OH polymers to be processed from solution, which in like manner results in matte coatings. Preferred solvents are, for example, ketones, esters,

ethers, and aromatic hydrocarbons, preferably ketones and esters.

Examples

Production of hardeners to be used according to the invention

Hardener 1

226 g (2.0 moles) [illegible symbol]-caprolactam and 135 g (1 mole) 2,2-bis-(hydroxymethyl)propin acid are dissolved in 200 ml toluol and are mixed with 444 g (2.0 moles) isophorone diisocyanate within 30 minutes at 100°C under a nitrogen atmosphere. After the slightly exothermic reaction died away, it was stirred for 1 hour at 115° to 120°C and then the main quantity of toluol (approximately 150 g) was distilled off in the vacuum. The product crystallizing upon cooling was dried at 80°C/10 Torr. 795 g colorless crystals, acid number 70, melting point 120° to 128°C, was obtained.

Hardener 2

180 g isophorone diisocyanate trimer (1.2 equivalent free NCO) was converted under with 90 g (0.8 mole) [illegible symbol]-caprolactam gradually under nitrogen atmosphere within 10 minutes at 120° to 130°C. After stirring for 20 minutes at 130°C, 26.8 g (0.2 moles) of 2,2'-bis-(hydroxymethyl)-propin acid is added in portions at 130°C (15 minutes) such that no generation of CO₂ occurs. After 30 minutes of stirring at 130° to 140°C and following cooling, 291 g of colorless crystals (melting point 115° to 125°C, acid number 39) were obtained.

Hardener 3

Analogously with the production of hardener 2, 234 g hexamethylene diisocyanate trimer (1.2 equivalents of free NCO) was converted with 90

/18

g (0.8 mole) [illegible symbol]-caprolactam and 26.8 g 2,2'-bis-(hydroxymethyl)-propin acid. 346 g of colorless crystals (melting point 62° to 68°C, acid number 31) were obtained.

Hardener 4

274 g (1 mole) 4,4'-diisocyanato-dicyclohexylmethane (isomer mixture with 30.8% NCO content) was converted at 130°C with 113 g (1 mole) [illegible symbol]-caprolactam, the resulting partially blocked polyisocyanate was stirred for 15 minutes at 130°C and cooled to 80°C. After addition of 50 ml toluol, 67 g (0.5 mole) dimethylpropionic acid was added at 70°C and then was stirred for 30 minutes at 140°C. By removing the solvent, 445 g bright yellow crystals (melting point approx. 110°C; acid number 57) were obtained.

Hardener 5

Analogously to the production of Hardener 2, 180 g (1.2 equivalents of free NCO) isophorone diisocyanate trimer, 113 g (1.0 mole [illegible symbol]-caprolactam, and 13.4 g (0.1 mole) 2,2'-bis-(hydroxymethyl)-propin acid were converted. 296 g colorless crystals (melting point 90° to 95°C, acid number 19) were obtained.

Application Examples (Production of Powder Coatings)

/19

Parts referred to below are parts by mass.

Example 1

48.4 parts of a hydroxyl polyester of neopentylglycol, terephthalic acid, hexandiol-(1,6), trimethylolpropane with a softening point of 63°C (DTA) and a hydroxyl number of 50 were first mixed dry with 18.5 parts of hardener 1 and with 2.2 parts triglycidyl isocyanurate and 33.0 parts

of a highly stable titanium dioxide rutile and with 0.4 parts of a leveling agent based on a commercially available acrylate oligomer. This mixture was dispersed on a laboratory extruder at temperatures of 80° to 120°C in the liquefied material. After cooling and coarse grinding, the extrudate was milled on a blast mill into a powder coating at an average particle size of 50 μm . After screening the existing coarse particle portion in excess of 90 μm , the ready-to-use powder coating was sprayed on double pickled, degreased test sheets (length 16.5 cm, width 65 mm, thickness 0.8 mm) using an electrostatic spray device with a negative voltage of approx. 60 kV. Then the sheets were baked for 30 minutes at 180°C.

The coatings were tested in a thickness of 50 μm for their /20 properties according to the following methods conventionally used in practice:

Erichsen cupping index	(DIN 53 156)	-	"cupping"
Luster 60° <)	(DIN 67 530)	-	"luster"
Impact reverse	(ball diameter 12.7 mm)	-	IMR, 1 kg

Acetone resistance, evaluated according to the following classification:

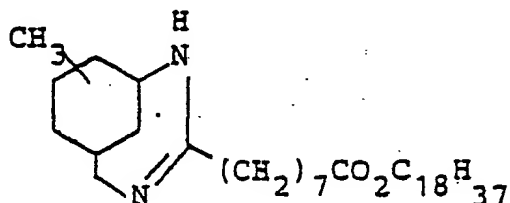
-1 ... -50	Number of strokes with acetone soaked cotton ball to wearing through of the coating film
2 m	After 50 strokes, matte, soft film
2 lm	after 50 strokes, slightly matte, soft film
2	soft film after 50 strokes
1	lightly surface-sensitive coating film after 50 strokes
0	no changes

Cross-cut adhesion test (DIN 53 151).

The test results are summarized in the table.

Example 2

Example 1 was repeated with the difference that upon extrusion of the components into the hardenable powder coating mixture, in addition /21 0.8% of the amidine



was added as catalyst.

Processing and testing was as described in Example 1.

Example 3

Analogously with Example 1, the following powder coating was produced according to the following recipe:

- 43.1 parts hydroxyl polyester from Example 1,
- 16.3 parts hardener 2,
- 1 part triglycidylurazol,
- 33 parts titandioxide rutile,
- 0.4 parts leveling agent, and
- 0.3 parts amidine from Example 2.

Processing and testing were as described in Example 1.

Comparison

Analogously with Example 1, a powder coating was produced from: /22

51.6 parts hydroxyl polyester from Example 1,
14.2 parts hardener 5,
0.5 part triglycidyl isocyanurate,
33 parts titandioxide rutile,
0.4 parts leveling agent, and
0.3 parts amidine from Example 2.

Processing and testing were as described in Example 1.

Example 4

From 41.5 parts hydroxyl polyester from Example 1, 16.2 parts hardener 3, 7.9 parts epoxide resin of the type diglycidylether of bisphenol A with an epoxide equivalent weight of 900, 33 parts titanium dioxide rutile, 0.4 parts leveling agent, and 0.2 parts 2-phenylimidazoline, a powder coating was produced analogously with Example 1.

Processing and testing were as described in Example 1.

Example 5

Analogously with Example 1, a powder coating was produced from 45 parts hydroxyl polyester from Example 1, 14.4 parts hardener 4, 33 parts titanium dioxide rutile, and 0.4 parts leveling agent.

Processing and testing were as described in Example 1.

Example 6

Analogously with Example 1, a powder coating was produced from 50.5 parts hydroxyl polyester from Example 1, 8.1 parts hardener, 1.1 part triglycidylurazol, 6.8 parts of an isophorone diisocyanate-trimer blocked with [illegible symbol]-caprolactam and a latent NCO content of 14.8%, 33 parts titanium dioxide rutile, and 0.4 parts leveling agent.

Processing and testing were as described in Example 1.

Examples according to the invention		Comparison		Examples according to the invention	
1	2	3	4	5	6
Erichsen cupping index	10	10	10	10	10
(mm)					
Impact reverse (cm/kg)	120	150	150	40	150
Luster 60° <	27	10	77	30	64
Acetone resistance	0-1	0-1	1-2	0-1	1
Cross-cut adhesion	0	0	0	0	0
Quotient Q of the hardener	0.165	0.165	0.808	0.210	0.343

* Mixture of hardener to be used according to the invention and hardener from the state of the art provides semi-luster.